

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報(A) 昭62-133002

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)6月16日
B 22 F 1/02 7511-4K
H 05 K 1/09 A-6679-5F
3/46 7342-5F
// B 22 F 7/04 7511-4K 審査請求 有 発明の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 金属酸化物を被覆した銅粉末

⑮ 特 願 昭60-273589

⑯ 出 願 昭60(1985)12月6日

⑰ 発 明 者 ビンセント・ポール・ アメリカ合衆国ニュージャージー州(08003)チエリーヒ
シウタ ル・ハートウッドドライブ1016

⑱ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット
ン・ド・ネモアース・ ストリート 1007
アンド・コンパニー

⑲ 代 理 人 弁理士 高木 千嘉 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 金属酸化物を被覆した銅粉末

2. 特許請求の範囲

1) 焼結および収縮特性が未焼成の生のセラミックテープのそれぞれにより近接して調和し、-98 キロカロリー/モルより負の生成自由エネルギーをもつ少なくとも一つの金属酸化物の実質的に切れ目のない被膜を有し、かつ、最大のディメンションの粒子寸法が0.5~20 μmで、表面積が10m²/gより小さい銅含有金属の粒子。

2) 被膜がSi、Ti、Ce、Zr、Al、Ba、Sr、La、Mg、Ca、V、Taおよびこれらの混合物からなる群から選択された金属の酸化物である特許請求の範囲第1項記載の被覆した粒子。

3) 銅含有金属がCu、Cu-Cd合金、Cu-Zr合金、Cu-Ti合金、Cu-Cr合金およびこれらの混合

物からなる群から選択されたものである特許請求の範囲第1項記載の被覆した粒子。

4) 銅含有金属が銅である特許請求の範囲第1項記載の被覆した粒子。

5) 下記の時系列的段階からなる微粉砕した銅含有金属粒子の収縮率を未焼成の生のセラミックテープの収縮率により近接して調和させ、かつ、焼結温度を高める方法。

(a) (i) 金属の有機金属化合物であつて、その酸化物が-98 キロカロリー/モルより負の生成自由エネルギーをもつものを(ii)揮発性有機溶媒中に溶解したものからなる溶液中に金属銅粒子を分散させる。

(b) 攪拌によつて分散状態を保持しながら揮発によつて溶媒を除去し、これによつて銅含有金属粒子に有機金属化合物の被膜を形成する。

- (c) 高温の還元性雰囲気中で、かつ、金属銅粒子上の酸化銅を残らず還元するとともに有機金属化合物を分解して対応する金属酸化物にするのに十分な時間有機金属化合物を被覆した金属銅粒子を処理する。
- 6) 粒子の表面積対重量の比を実質的に変動させずに粒子を平らにするために酸化物を被覆した銅含有金属粒子を穏やかに磨砕することによつて銅粉末の収縮率を高める特許請求の範囲第5項記載の方法。
- 7) 粒子の磨砕を段階(a)と(b)の間で遂行する特許請求の範囲第6項記載の方法。
- 8) 焼結および収縮特性が未焼成の生のセラミックテープのそれぞれにより近接して調和し、-98キロカロリー/モルより負の生成自由エネルギーをもつ少なくとも一つの金属酸化物の実質的に切れ目のない被膜を有し、かつ、

することによつて製作されている。各誘電層の一つ一つは次の層を付着する前に非酸化性雰囲気中で焼成して銅の導体材料を酸化させずに誘電材料を緻密化させる。基体が横方向の収縮を防げるので、完成した多層構造体は平らなままである。それゆえに、厚膜導体および誘電材料の熱膨張係数(TCE)は比較的平らな多層構造体を得るために基体のTCEと近似してさえいれればよい。

厚膜ペーストの使用は技術的には要求を満たすものであるが、同等に満足できる多層構造体が「未焼成の生テープ」(green tape)法の使用によつてより経済的に得られる。

この方法は、純粋な Al_2O_3 セラミック粉末92~94wt%と可塑性の高分子バインダーとから製作したテープであつて、その一またはそれ以上の層がパターン状の導体層でメタライズされ、

最大のディメンションの粒子寸法が $0.5 \sim 2.0 \mu m$ で、表面積が $10 m^2/g$ より小さい被覆された銅含有金属粒子を有機媒体中に分散したものからなる印刷可能な厚膜導体組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、多層体の導体として特に好適な金属酸化物を被覆した銅金属粉末に関する。

[発明が解決しようとする問題点]

「混成超小型回路」という用語は厚膜または薄膜回路網中の個別の電子デバイスの相互接続とパッケージングを云う言葉である。過去には、相互接続はセラミック基板の上に一回路または数回路を形成することによつてなされてきた。最近では、このタイプの多層体は、アルミナのような剛性のあるセラミック基体上に銅の厚膜導体材料と誘電材料との交互層を所望の形状に印刷

パンチされたパイア(via)(通路)をもち、積み重ねられ、ついで熱および圧力でもつて積層されたものの使用を含む。積層した後、多層集合体を還元性雰囲気中で一緒に焼成して完成した多層体を作る。40ものこのような交互層がコンピュータの論理モジュールのような種々の電子用ハードウェアに使用するための高密度相互接続を形成するのに使用される。

Al_2O_3 は耐火性があるので、導体金属は対応して耐火性でなければならない。過去には、W、Mo、およびMo-Mnが金属トレース(trace)およびパイア(via)相互接続体用の導体層材料として使用されてきた。多層体に特に広く使用されるものは $Al_2O_3/Mo-Mn$ 系であつた。その利点にもかかわらず、 $Al_2O_3/Mo-Mn$ 系の使用はいくつかの不利がある。例えば、Mo-Mnの導電性は最近の高速データ処理装置用にはあまりに小さい。

特開昭62-133002(3)

また、 $Al_2O_3/Mo-Mn$ は Al_2O_3 の完全な緻密化を達成するのに必要とした H_2 雰囲気中で $1500^\circ C$ のオーダーの焼成温度を必要とする。さらに、 Al_2O_3 は Si の2倍の膨張係数 (TCE) をもつ。それゆえに、大規模集積回路チップは多層基体に接合したとき Al_2O_3 と Si との間の TCE の不一致の故にしばしば亀裂を生じる。これらの問題を克服するために、米国特許第 4,234,367 号のヘロン (Herron) 等および米国特許第 4,301,324 号のカイマー (Kymar) 等は Al_2O_3 を低い結晶化温度をもつガラス質セラミックスによつて置き換え、導体層材料として $Mo-Mn$ を銅に置き換えて、未焼成の生のテープ (green tape) を使用することを提唱している。適当なガラスとして開示されているのは β -スポジューメン (spodumene コウモ石) ($Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) およびコーディエライト (cordierite キン青石) ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$)

由により、所望の程度の平坦さをもつたコーディエライト/銅多層構造物を作るのは困難とされてきた。それで、約 $780^\circ C$ に達するまで焼結せず、かつ、さらに予測できる収縮特性が未焼成の生のガラス質セラミックテープのそれ、すなわち $700 \sim 970^\circ C$ の間で生じる約 15% の収縮率に接近したものである銅を基材とする導体材料を得られれば非常に望ましい。

従来技術のさらに別の問題は銅粉末がパッチごとにより予測できないことであつた。このことはウルフ、ジュー (Wolf, J.) 編「粉末冶金」(Powder Metallurgy)、米国金属協会 (Am. Soc. for Metals)、クリーブランド、オハイオ (Cleveland, OH) (1942) に説明されている。この本の 31 章 (323~331 頁) でジュー、イー、ドラビユー、ジュニア (J. E. Drapeau, Jr.) は、形態が異なっているため焼結条件を変えた場合や他の銅材

である。スポジューメンおよびコーディエライトの両方とも $1000^\circ C$ 以下で焼結する。

未焼成の生のテープ法で上述した材料を使用し多層を蒸気/ H_2 雰囲気中で $775 \pm 10^\circ C$ で 3~5 時間一層に焼成して高分子バインダーを焼却し、その後 H_2/H_2O 雰囲気を N_2 によつて置き換え、焼成を $930 \sim 970^\circ C$ で完成させてガラス質セラミック材料の緻密化を達成する。高い焼結温度の故に、構造物は約 15% 収縮し、ガラス質セラミック材料はコーディエライトセラミックスに結晶化する。

上述した系において、微細な銅粉末は焼成サイクル中でそれが $400^\circ C$ に達すると焼結と収縮を始めるが、ガラス質セラミック材料はそれが $780^\circ C$ に達するまで焼結しない。この二種の材料の焼結および収縮特性の相違の故に、多層はねじれおよびたわみを受けがちなものである。この理

料と混合した場合の焼結特性を予測することが不可能ではないにしても困難なものである銅粉末についての種々の条件下でのいくつかの焼結曲線を示している。このように、改良されただけでなく予測できる収縮特性をもつ銅材料の入手可能性は一つの重要な目標である。

〔発明の要約〕

本発明は、それゆえ、その第一の観点では、焼結および収縮特性が未焼成の生のセラミックテープのそれぞれにびつたり調和する、-98 キロカロリー/モルより負の生成自由エネルギーをもつ少なくとも一つの金属酸化物の薄い、実質的に切れ目のない被膜を有している、かつ、最大のディメンションの粒子寸法が $0.5 \sim 2.0 \mu m$ である銅含有金属の粒子に向けられている。

第二の観点では、本発明は下記の時系列的焼結段階からなる微粉砕された銅含有金属粒子の収

特開昭62-133002(4)

融特性を変化させ、かつ、焼結温度を高める方法に向けられている。

(a) (1)金属の有機金属化合物であつて、その酸化物が-98キロカロリー/モルより負の生成自由エネルギーをもつものを(2)揮発性有機溶媒中に溶解したものからなる溶液中に銅含有金属粒子を分散させる。

(b) 攪拌によつて分散状態を保持しながら揮発によつて溶媒を除去し、これによつて、銅含有金属粒子に有機金属化合物の被膜を形成する。

(c) 高温の還元性雰囲気中で、かつ、銅含有金属粒子上の酸化銅を現らず還元するとともに有機金属化合物を分解して対応する金属酸化物にするのに十分な時間有機金属化合物を被覆した銅含有金属粒子を処理する。

第三の観点では、本発明は上記した金属酸化物を被覆した銅含有金属粒子を有機媒体中に分

で完全に焼結される。

ボロン(Bolon)等の米国特許第3988647号は、表面から酸化物を除去すべく処理された銅粒子を無溶媒高分子バインダーに分散したものからなる導体組成物を開示している。この特許は酸化物のない銅粉末に關与するのみで、かつ、この参照例の導体組成物は非常に高濃度の高分子を含む。

グライヤー(Orier)の特許の米国特許第4072771号は、CuOからなる表面層を形成するために予備酸化させた銅粒子およびガラスフリットを15~25wt%の有機媒体中に分散させたものからなる導体組成物に向けられている。銅粒子の酸化物被膜は合計した固形物(酸化銅とガラス)の1~5wt%を占める。

この特許はCuO以外の酸化物の使用については何もふれていない。

散したものからなる印刷可能な厚膜ペーストに向けられている。

〔従来の技術〕

銅含有の厚膜導体組成物は、もちろん、当該技術分野において公知である。これらはさまざまな用途ごとに異なつた多くの方法で実験上調査されてきた。例えば、トレプトウ(Treptow)に対する米国特許第2993815号は、有機媒体中に銅または酸化銅5~50重量部および還元抵抗性ガラスフリット1重量部を分散させたものからなる層をスクリーン印刷することによつて耐火性基体上に印刷回路用の銅の導体層を形成する方法に向けられている。導体層は付着させたペーストを500~1050℃で2段階で焼成することによつて形成する。第一の焼成段階では、ガラスは酸化性雰囲気中で部分的に焼結され、第二の段階では、ガラスは還元性雰囲気中

本出願人の出願の米国特許出願第505,730号(1983年6月20日出願)は、Ru基抵抗体とともに使用する厚膜銅導体組成物に向けられており、これでは、非酸化性雰囲気中での非常に低い焼成温度での銅粒子の焼結を促進し、かつ、基体への良好な接着性とハンダ付け性を得るために銅粒子を酸化銅の薄い層で被覆している。

本出願人の出願の米国特許出願第524,400号(1983年8月26日出願)は、非酸化性条件下での焼成の間、酸化を受けにくく、少なくとも28%が銅である導電性金属、無機バインダーおよびW、Mo、Reおよびこれらの合金または混合物のような銅以外の微量の金属とからなり、抵抗体または誘電体とともに使用する厚膜銅導体組成物に向けられている。

加えて、特開昭57-71115号(1982年5月5日発行)は、有機媒体中に分散させた貴金属

特開昭62-133002(5)

粉末および有機金属粉末の分散液からなる電極用ペーストを開示している。空気中でペーストを焼成すると、有機金属化合物は対応する金属酸化物の非常に微細な粒子を形成し、これは金属粉末粒子の間に分散され、そして金属粒子の成長を抑制すると説明されている。

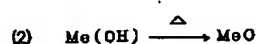
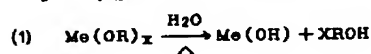
〔問題点を解決するための手段〕

銅含有粒子を被覆するためにさまざまな有機金属化合物をその金属部分の酸化物が-98キロカロリー/モルより負の酸素のグラム原子当りの生成自由エネルギーをもつ限り本発明で利用できる。それゆえ、Si、Ti、Ce、Zr、Al、Ba、Li、Sr、La、Mg、Ca、V、Ta およびこれらの混合物の酸化物は全て好適である。

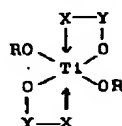
有機金属化合物の組成は、化合物が(1)有機溶媒中に完全に溶解するもので、(2)酸素-金属連鎖を含有し、そして(3)非酸化性または還元性雰

囲気中で容易に熱分解するものでなければならぬ、という程度のことを除いて厳密に言えば決定的なものではない。

有機金属化合物の役割は一般化すると下記のようの特徴づけることができる。



好適な有機金属化合物は式 Me(OR)_x のハイドロカルビルメタレートおよび下記の構造式をもつもののような金属キレートを含む。



ここで、Xは酸素または窒素を含有する官能基で、YはC₂₋₃のアルキルである。

これらの二つの組のチタン化合物は商業ペー

スで多量に全く容易に入手でき、そして下記のような化合物を含む。

チトラインプロピルチタネート

チトラ-*n*-ブチルチタネート

チトラキス(2-エチルヘキシル)チタネート

乳酸チタンキレート

チタンアセチルアセトネート

トリエタノールアミンチタンキレート

チタンエチルアセトアセトネートキレート

チタン有機金属化合物は最も役立つものであるけれども、にもかわらず、本発明に好適なその他の金属に対して同様な、および類似の化合物が存在する。それらの中にはアルミニウムジイソプロポキシドアセテートエステルおよびチトラエトキシシランがある。その他の多くのものが有機金属物質の技術分野の当業者には明白であろう。

所望の金属酸化物の先驱物質である有機金属化合物は無水揮発性有機溶媒を用いた有機金属化合物溶液中に銅粒子を分散させることによつて銅粉末上に沈着させる。好適なアルコール系溶媒はメタノール、エタノール、イソプロパノールおよびメチルエチルケトンを含む。メチレンクロライドも使用できる。フラッシュ揮発装置で分散液から溶媒を揮発させることによつて、銅粒子は有機金属化合物の薄い層で被覆される。被覆溶液中の有機金属化合物の濃度を増加させることによつて被覆の厚みはそれに従つて増加させることができる。その結果として、酸化物被覆は対応して変化する。

生じる酸化物層はたいいていの場合、厚みは10~200Åのオーダーで実質的に切れずにつながっている。しかしながら、被覆は完全に切れずにつながっている必要はない。とは言つても、

被膜の量は酸化物を被覆した粒子間の著しい金属対金属接触を防げるようなものでなければならぬ。被膜の厚みが厚ければ厚いほど粒子の被覆度はより完全になるが、酸化物層の厚みは基体への接合の問題を回避すべく約 1000\AA を超えるべきでない。このような層は厚みが最大でわずか約100原子層であり、それゆえ、銅粒子の直径を大きく変化させない。

粒子の形態に関しては、粒子寸法と粒子の形の両方が非常に重要である。好適な焼結性を得るためには銅含有粒子が $0.5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内に収まり、平均粒子寸法が $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることが不可欠である。銅含有粒子が約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ より小さいと粒子の表面積は多くなりすぎ、好適な印刷粘性を得るために過剰の量の有機媒体の使用を必要とする。さらに、焼成したときに多量の有機媒体を焼却することが非常に困難であるので、

て約 $0.30\text{ m}^2/\text{g}$ であろう。寸法 $4\text{ }\mu\text{m}$ の球状粒子については、最小限の表面積対重量の比は約 $0.15\text{ m}^2/\text{g}$ であろう。しかしながら、実際問題として、このような完全な球体は入手できない。

本発明の重要な利点は、実際の応用において予測可能な収縮特性をもつ入手可能な銅含有粒子を作るのに本発明を用いることにある。実施例11~21によつて示されるように、選択された収縮特性は異なつた収縮率をもつ酸化物被覆粒子を混合することによつて達成できる。それゆえ、いくつかの例では、中間値のものを予測して得るために、より大きい収縮率、例えば20%の酸化物被覆粒子をより小さい収縮率、例えば13%の酸化物被覆粒子と混合することが望ましくなる。この理由のため、本発明に従つて作られる銅含有粒子の収縮の量を大きめに調整するのが望ましいであろう。全く意外にも、本

印刷した銅層の膨張とふくれが起る。他方、銅含有粒子の寸法が約 $20\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと低い焼成温度で適切に焼結せず、それゆえ、導体層は多孔質で、適切に接合せず、小さい導電性をもつ。このような粗い粒子はまた劣つた印刷特性を示す。上記と同様の理由のために、許容し得る粒子寸法の上記の広い限度内で、平均粒子寸法が $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であるべきことがさらに必要である。銅含有粒子の平均寸法 $2\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ は焼成した膜中により優れた性質を得るのに好ましい。

本発明に使用する銅含有粒子は実質的な球状であることがまた重要である。すなわち、表面積対重量の比が約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ より小でなければならぬ。 $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ またはそれ以下の比が好ましく、かつ、 $0.2\sim 0.5\text{ m}^2/\text{g}$ が特に好ましい実質的な最小の範囲である。寸法 $2\text{ }\mu\text{m}$ の粒子についての最小限の表面積対重量の比は完全な球体とし

発明に従つて処理された粒子の収縮率は粒子を穏やかに磨砕(milling)することによつて増大させることができるということがわかつた。これは粒子の表面積対重量の比を実質的に変化させずに一定量だけ粒子を平らにする作用がある。この操作は酸化物の被覆段階〔段階(b)〕中に、またはその後に行うことができる。しかしながら、この追加的操作は酸化物の被覆段階中に進行するのが好ましい。この穏やかな磨砕段階はフレック状粒子を作らず、単に長円形で切頭状(truncated)の粒子とすることを認識すべきである。この目的のためにビーズ磨砕がしばしば用いられ、そして好ましい。

これまでの論議は銅単独の使用を強調して述べてきたが、本発明は同様に高導電性の銅合金にも有用であることが認められる。このような合金の中に含まれるのはCu-Cd、Cu-Zr、Cu-Ti、

およびCu-Crである。このタイプの好適な合金は、ダンマー (Dummer) の「導電および抵抗機能用の金属」(Metals for Conductive and Resistive Functions)、ヘイデン出版社 (Hayden Book Co. Inc.) ニューヨーク (New York)、NY、1970、pp. 21~27 に開示されている。

後記の実施例では、金属酸化物を被覆した銅粒子は下記の工程によつて作られた。

- (1) 有機金属化合物を過剰のアルコール系溶媒 (メタノール) 中に溶解する。溶媒の容量は加える銅粉末の容量の約3倍になるように選ぶ。
- (2) 段階(1)の溶液に銅粉末を加え、かつ、混合物を攪拌して銅粉末を分散する。
- (3) 段階(2)の分散液は連続的に攪拌し、かつ、回転式乾燥装置中で40℃に加熱してアルコール系溶媒を除去し、そして銅粒子の表面上に有機金属化合物の被膜を残す。

化物を被覆した銅粉末を調製し、かつ、各々の焼結および収縮特性を観察し、かつ、被覆をしない銅粒子と比較した。各粉末の各々の焼結開始温度は350℃から少なくとも600℃(実施例7および9)へ高まつた。そのうえ、780℃の焼結開始温度が実施例4~6および10で得られ、実施例2の被覆された粉末は900℃以上に加熱されるまで焼結を開始しなかつた。実施例6の例外はあるが、酸化物を被覆した銅粉末の全ては被覆していない銅粒子とほぼ同じ合計収率値を示した。このシリーズの各メンバーの組成と性質は次の第1表に示す。

特開昭62-133002(7)

- (4) 段階(3)による被覆された銅粒子を220~250℃に加熱し、かつ、還元性雰囲気(例えば、H₂ 4% / N₂ 96%の生成ガス)で充分な時間処理して有機金属化合物を分解し、かつ、それから形成された金属酸化物(銅を主成分とする0.1%以下の還元性酸化物)の程度すべてを還元する。有機金属化合物から生じる高沸点分解生成物も残らずこの段階で揮発する。

収縮率は127mm(0.5インチ)の金型中で3gの銅粉末を211kg/cm²(3000 psi)で加圧することによつて測定した。こうして形成された銅ペレットは、ついで、N₂雰囲気中で指示された高温に1時間加熱した。収縮率は焼結前および焼結後の測定に基づいてペレットの直径の変化を多として計算した。

実施例 1~10

前記の工程を用いて、10個一組みの金属酸

第 1 表

銅粉末の焼結に及ぼす酸化物被膜の効果

実施例番号	有機金属化合物組成	銅100g当りの化合物g	金属成分	wt%
1	(1)	0.67	Ti	0.094
2	(2)	1.07	Al	0.104
3	(3)	1.00	Si	0.135
4	(4)	2.00	Ti	0.154
5	(4)	2.30	Ti	0.154
6	(4)	2.00	Ti	0.154
7	(1)	0.42	Ti	0.059
8	(1)	0.83	Ti	0.118
9	(1)	0.67	Ti	0.094
10	(5)	0.95	Ti	0.094
対照例	—	なし	—	なし

特開昭62-133002(8)

実施例 番 号	金属氧化物		焼結温度(℃)		収縮率 (%)
	組 成	wt%	始 め	終 り	
1	TiO ₂	0.15	780	980	14
2	Al ₂ O ₃	0.20	>900	—	—
3	SiO ₂	0.24	600	900	15
4	TiO ₂	0.26	780	>980	—
5	TiO ₂	0.26	780	950	15
6	TiO ₂	0.26	780	850	20
7	TiO ₂	0.10	600	900	12
8	TiO ₂	0.20	700	880	12
9	TiO ₂	0.15	600	920	15
10	TiO ₂	0.15	780	980	14
対照例	—	なし	350	850	14

- (1) テトラ-ローブチルチタネート
- (2) アルミニウムジイソプロポキシドアセテートエステル
- (3) テトラエトキシシラン
- (4) テトラオクタレンジリコールチタネート
- (5) チタンのアセチルアセトネートキレート

くまらまに曲線状で、それゆえに、実際上予測不可能であることを示す。それゆえ、実施例11~13の材料と違つて、これらの材料の使用は予じめ選択した収縮率を得ることが望ましい場合は非常に困難である。

実施例 17~21

本発明の酸化物を被覆した銅粒子の重要な予測可能性を例証するため、1000℃の収縮率が20%（実施例17）および13%（実施例21）の2種のTiO₂被覆銅粉末を混合することによつて5個一組みの組成物を調製し、この混合物の収縮率を1000℃まで測定した。これらのデータは第3図に示し、混合物の各々についての収縮曲線が少くとも950℃まではほぼ直線状であることを示す。そのうえ、1000℃での収縮率を混合した実施例17と実施例21の被覆した銅材料の重さの函数としてプロットす

実施例 11~13

前記した被覆していない銅粉末を用いて二酸化チタンを被覆した銅粉末の二組のバッチを調製し、収縮特性を觀察し、そして同様の被覆していない銅粒子と比較した。第1図のデータは銅粒子が金属酸化物で被覆されていると加熱による収縮の範囲が600~700℃の加熱まで実質的に遅らされることを示す。さらに、収縮量は焼結温度に直接に、かつ直線状に関係している。収縮の直線性は、もちろん、これらの材料の収縮の仕方を予測できる点できわめて重要である。

実施例 14~16

比較のために、3個一組みの被覆していない銅粉末の収縮特性を觀察した。この銅粉末は平均粒子寸法が実施例11~14のものより小さく、表面積は本発明のもの（1.0m²/g）より大きかつた。第2図は温度にともなう収縮率の変動は全

くと得られる混合曲線はほとんど正確に直線状であつた（第4図）。

4. 図面の簡単な説明

第1~2図は窒素中での加熱による銅粉末の収縮率を示すグラフであり、第3図は窒素中での加熱による被覆した銅粉末混合物の収縮率を示すグラフであり、また第4図は窒素中での加熱による混合した被覆銅粉末の収縮率を示すグラフである。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・ド・ヌ
モアース・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 池 本 千 嘉

外2名

特開昭62-133002(9)

FIG. 2

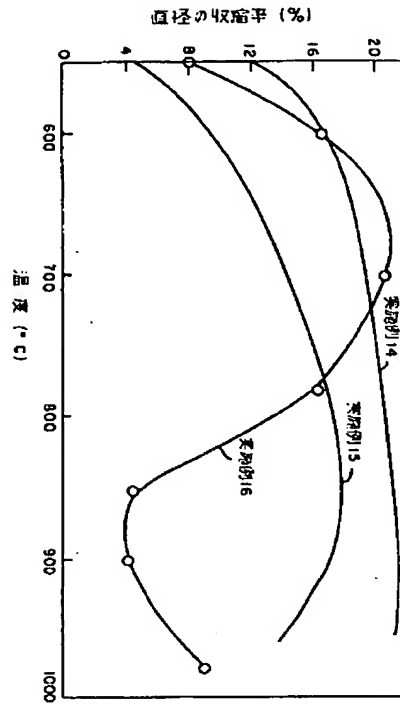


FIG. 4

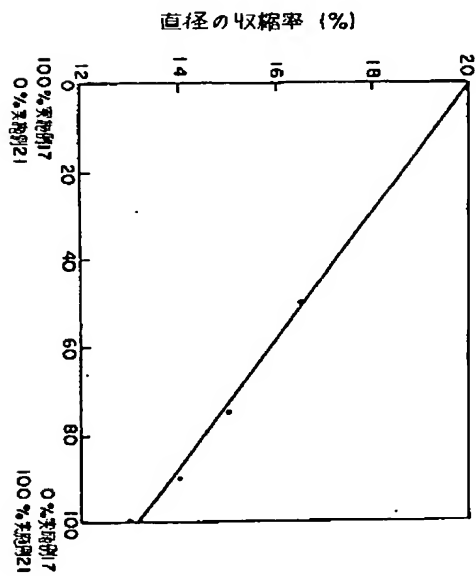
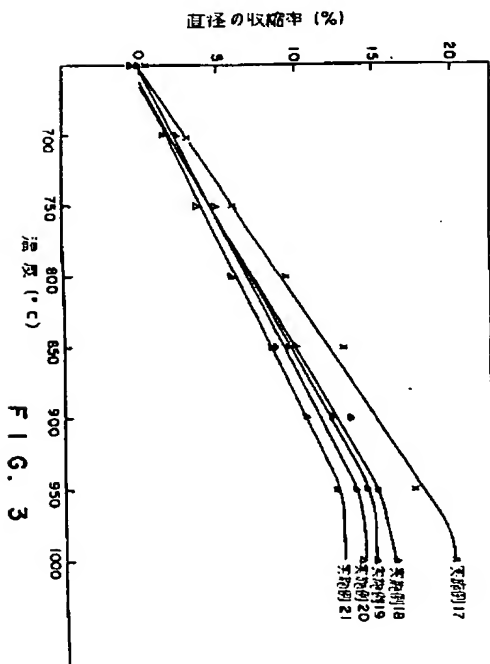
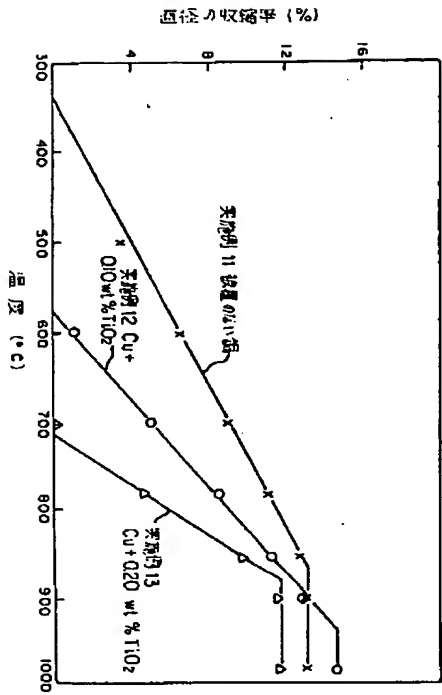


FIG. 1



特開昭62-133002(10)

手続補正書

7. 補正の内容

昭和61年8月2/日

特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。

特許庁長官 黒田明雄 殿

以上

1. 事件の表示

昭和60年特許願第273589号

2. 発明の名称

金属酸化物を被覆した銅粉末

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン、マー
ケットストリート1007名称 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・
カンパニー

4. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)
電話 (261) 2022

氏名 (9173) 高木千嘉 (外2名)

5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

2. 特許請求の範囲

- 1) 焼結および収縮特性が未焼成の生のセラミックステープのそれぞれにより近接して調和し、-98キロカロリー/モルより負の生成自由エネルギーをもつ少なくとも一つの金属酸化物の実質的に切れ目のない被膜を有し、かつ、最大のディメンションの粒子寸法が0.5~20 μ mで、表面積が1.0m²/gより小さい銅含有金属の粒子。
- 2) 被膜がSi、Ti、Ce、Zr、Al、Ba、Sr、La、Mg、Ca、V、Taおよびこれらの混合物からなる群から選択された金属の酸化物である特許請求の範囲第1項記載の被覆した粒子。
- 3) 銅含有金属がCu、Cu-Cd合金、Cu-Zr合金、Cu-Ti合金、Cu-Cr合金およびこれらの混合物からなる群から選択されたものである特許請求の範囲第1項記載の被覆した粒子。

- 4) 銅含有金属が銅である特許請求の範囲第1項記載の被覆した粒子。

- 5) (a) (i) 金属の有機金属化合物であつて、その酸化物が-98キロカロリー/モルより負の生成自由エネルギーをもつものを(2)揮発性有機溶媒中に溶解したものからなる溶液中に金属銅粒子を分散させ、
- (b) 攪拌によつて分散状態を保持しながら揮発によつて溶媒を除去し、これによつて銅含有金属粒子に有機金属化合物の被膜を形成させ、そして
- (c) 高温の還元性雰囲気中で、かつ、金属銅粒子上の酸化銅を残らず還元するとともに有機金属化合物を分解して対応する金属酸化物にするのに十分な時間有機金属化合物を被覆した金属銅粒子を処理することからなる、焼結および収縮特性が未焼成の

特開昭62-133002(11)

生のセラミックテープのそれぞれにより近接して調和し、 -98 キロカロリー／モルより負の生成自由エネルギーをもつ少なくとも一つの金属酸化物の実質的に切れ目のない被膜を有し、かつ最大のディメンションの粒子寸法が $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ で、表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい銅含有金属の粒子の製造方法。

6) 粒子の表面積対重量の比を実質的に変動させずに粒子を平らにするために酸化物を被覆した銅含有金属粒子を穏やかに磨砕することによつて銅粉末の収縮率を高める特許請求の範囲第5項記載の製造方法。

7) 粒子の磨砕を段階(a)と(b)の間で遂行する特許請求の範囲第6項記載の製造方法。

8) 焼結および収縮特性が未焼成の生のセラミックテープのそれぞれにより近接して調和し、 -98 キロカロリー／モルより負の生成自由エ

ネルギーをもつ少なくとも一つの金属酸化物の実質的に切れ目のない被膜を有し、かつ、最大のディメンションの粒子寸法が $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ で、表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい被覆された銅含有金属粒子を有機媒体中に分散したものである印刷可能な厚膜導体組成物。